

# **Propostas de melhoria na operação do Sistema de Remoção de Oxigenados através de Modelagem e Simulação**

*Autor: Luíza Monteiro Pacheco*

*Orientador: Rafael de Pelegrini Soares*



## Sumário

Sumário	iii
Agradecimentos	v
Resumo	vi
Lista de Figuras	vii
Lista de Tabelas	viii
Lista de Símbolos	ix
Lista de Abreviaturas e Siglas	x
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	3
2.1 Absorção	3
2.1.1 Altura equivalente do prato teórico.	4
2.2 Destilação	5
2.2.1 Controle de temperatura	6
2.2.2 Pressão	6
2.3 Modelo Termodinâmico	6
2.3.1 Modelos de equações de estado	7
2.3.2 Modelo do coeficiente de atividade	7
2.3.3 Misturas Complexas	7
2.4 Produção de Etileno	8
2.5 Remoção de CO <sub>2</sub>	8
2.6 Remoção de Oxigenados	9
2.7 Análise de desempenho do processo	10
2.7.1 Curvas de desempenho	11
3 Estudo de Caso	13
3.1 Remoção de Oxigenados	13
3.1.1 Variáveis de processo	14
3.2 Torre de Tratamento de Água de Lavagem.	15
3.2.1 Variáveis de processo	15
4 Metodologia	17
4.1 Modelo Termodinâmico	17
4.2 Torre de Remoção de Oxigenados	19
4.2.1 Estágios de Equilíbrio	20
4.2.2 Variação de Fluxo mássico.	21
4.3 Torre de Tratamento de Água de Lavagem	22
4.3.1 Estágios de Equilíbrio	23
4.3.2 Design Spec	23
4.3.3 Avaliação da Pressão	24
4.4 O sistema de Remoção de Oxigenados	24
5 Resultados	26

5.1	Curvas de Desempenho	26
6	Conclusões e Trabalhos Futuros	29
7	Referências	30

## **Agradecimentos**

Agradeço aos meus pais por não pouparem dedicação e esforço para sempre estarem presente e me apoiarem nas minhas decisões. Obrigada por sempre acreditarem em mim, por lutarem pela educação, sempre me incentivarem e por vocês serem a definição do “maior amor que eu já vi”.

Agradeço às minhas avós por serem exemplo de bondade, amor, carinho, força e muito trabalho.

Agradeço aos meus padrinhos por cuidarem dos meus pais quando eu estava longe e por cuidarem de mim quando meus pais estavam ausentes.

Aos meus amigos, principalmente a Juliana Bittencourt por ser “A amiga” há mais de 12 anos. Obrigada Ju, por mesmo sem entender de Refervedores, Colunas de Destilação, Modelagem e termodinâmica leu todo este trabalho.

Aos amigos que a Faculdade me deu. Estes anos de UFRGS não fariam sentido sem vocês. Principalmente a Tais Sartori Bassani, Laura Brait e Bruno Felipe Andrade Bezerra que estão comigo desde o tempo da Engenharia de Alimentos.

Obrigada aos meus colegas de Engenharia Química, aos Inimigos da Corrosão e principalmente a Juliana Schramm e os Giovani Gerevini pelas longas conversas, conselhos e pela companhia.

Agradeço ao meu orientador, Rafael Soares de Pelegrini, pela atenção e resposta dos e-mails sempre rápida. Obrigada pela calma e pelo incentivo.

A UFRGS por me proporcionar ensino de qualidade, conhecimento, pelos os momentos de alegria, por me apresentar novas possibilidades e pessoas incríveis. Obrigada pelos semestres difíceis. Agora é muito bom olhar para trás e ver o quando eu aprendi. Obrigada aos meus professores, principalmente do Departamento de Engenharia Química pelo conhecimento, pela nova visão de mundo e pelo o crescimento que vocês me proporcionaram.

Obrigada Éder Luis Felipetto, Fernanda Rauber Konzen, Viviane Muck, Pedro Henrique Deróbio, Carlos Eduardo Pereira Siqueira Campos, Paulo Karrer, Carlos Eduardo Santos e Júlio Miranda e toda a Operação pela oportunidade, confiança, ensinamentos, por fazer esta etapa da minha vida melhor do que eu imaginei e por me proporcionarem ver estas páginas aplicada na Indústria.

Deus, obrigada por colocar todas essas pessoas na minha vida.

## Resumo

No presente trabalho foi desenvolvida a simulação e modelagem do sistema de remoção de oxigenados e tratamento de água de lavagem de uma unidade de produção de etileno a partir do etanol. Esta etapa de pré-tratamento não é descrita na literatura e não é apresentada em patentes. A remoção de oxigenados é importante para que o etileno atinja a especificação desejada e para evitar a formação de polímero na torre de lavagem cáustica. A remoção de oxigenados do eteno ocorre em uma torre de absorção com recheio randômico, em que o fluido absorvente é a água. A água é tratada para ser reutilizada em uma torre de destilação com pratos valvulados. Para avaliar como a unidade deveria se comportar frente as variações no processo e propôr melhorias para o processo industrial foi realizada a modelagem e a simulação em Aspen Plus User Interface versão 7.2. O modelo termodinâmico escolhido foi o *Predictive Soave Redlich-Kwong* (PSRK). Este modelo está baseado na equação de estado de Soave Redlich-Kwong e incorpora o modelo UNIFAC para cálculo da regra de mistura. O modelo representou satisfatoriamente o comportamento da mistura entre 30°C e 130°C e entre 3kgf/cm<sup>2</sup> a uma pressão acima de 10kgf/cm<sup>2</sup> para composição de água, eteno, acetaldeído, etanol e dietil-éter. Para a fácil visualização dos resultados pela operação, estes foram apresentados em curvas de desempenho. Notou-se que é possível a redução da vazão de água de lavagem, vazão de refluxo e vazão de vapor para o refervimento. Através de um projeto da operação, estes resultados foram aplicados na unidade.

## Lista de Figuras

<b>Figura 1.1:</b> Etapas do processo de produção de eteno para polimerização a partir do etanol. ....	1
<b>Figura 2.1:</b> Três tipos de orifícios de pratos: (a) perfurados, (b) valvulados e (c) borbulhadores. Retirada de Seader e Henley (2011). ....	3
<b>Figura 2.2:</b> Diferentes geometrias e materiais de recheios randômicos retirados de (Seader e Henley, 2011). ....	4
<b>Figura 2.3:</b> Representação das variáveis de entrada “input” e saídas “outputs”. Retirada de Turton, 2003. ....	11
<b>Figura 2.4:</b> Curva de processo de uma coluna de Destilação (Benzeno- tolueno) retirada de Turnton, 2003. ....	12
<b>Figura 3.1:</b> Processo de remoção de oxigenados do Eteno e Tratamento de água de Lavagem. ....	13
<b>Figura 4.1:</b> Dados de equilíbrio experimentais ( ● ) KDB e dados de equilíbrio fornecidos pelo Aspen Modelo PSRK (linha contínua) para uma mistura binária Acetaldeído e etanol a Temperatura constante de 30°C ..... 18	18
<b>Figura 4.2:</b> Dados de equilíbrio experimentais ( ● ) KDB e dados de equilíbrio fornecidos pelo Aspen utilizando o Modelo PSRK (linha contínua) para uma mistura binária etanol e água a Temperatura constante de 30°C..... 18	18
<b>Figura 4.3:</b> Dados de equilíbrio experimentais ( ● ) KDB e dados de equilíbrio fornecidos pelo Aspen utilizando o Modelo PSRK (linha contínua) para uma mistura binária etanol e água a Temperatura constante a 150,5 °C..... 18	18
<b>Figura 4.5:</b> Simulação da T01 realizada no Software Aspen Plus User Interface 7.2. .... 19	19
<b>Figura 4.6:</b> Relação HETP com F-factor retirado de CHEMTECH (2014). .... 20	20
<b>Figura 4.7:</b> Imagem da Simulação da T02 realizada no Software Aspen Plus User Interface 7.2. .... 22	22
<b>Figura 4.8:</b> Imagem da Simulação do Sistema de Remoção de Oxigenados realizada no Software Aspen Plus User Interface. .... 25	25
<b>Figura 5.1:</b> Curva de desempenho para variação da carga da unidade com a variação da vazão de água de Lavagem. .... 26	26
<b>Figura 5.2:</b> Curva de desempenho para variação da carga da unidade com a variação da vazão de fundo da T01..... 27	27
<b>Figura 5.3:</b> Curva de desempenho para variação da carga da unidade com a variação da vazão de refluxo..... 28	28
<b>Figura 5.4:</b> Curva de desempenho para variação da carga da unidade com a variação da vazão de vapor. .... 28	28

## **Lista de Tabelas**

<b>Tabela 3.1:</b> Composição da corrente de entrada da torre de Absorção. ....	14
<b>Tabela 3.2:</b> Composição da corrente de Alimentação da T02 .....	15
<b>Tabela 4.1:</b> Erro percentual entre as frações mássicas de projeto e as frações mássicas de simulação.....	21
<b>Tabela 4.2:</b> Erro entre a composição de descrita no PFD e a composição de da Simulação com os pratos da coluna com eficiência de 95%.....	23



## Lista de Símbolos

$\alpha$ - Volatilidade relativa

$f$ - Função

$g$ - Energia livre de Gibbs

$g^E$ - Energia livre de Gibbs em excesso.

$h$ - Altura

$n$ - Número de estágios de equilíbrio

$P$ - Pressão

$x$ - Fração molar

$\Gamma$ - Recuperação

## **Lista de Abreviaturas e Siglas**

A.R.- Água de Resfriamento

DME- Dimetil-éter

HETP- altura do recheio equivalente ao estágio de equilíbrio teórico

K-value- constante de equilíbrio de vaporização

KDB- Korean Data Bank

NRTL- Non-random two-liquid model

*PF*D- Process Flow Diagram

PR- Peng-Robinson

PSRK- Predictive Soave-Redlich-Kwong

PVC – Policloreto de Vinila

RK- Redlich-Kwong

SRK- Soava-Redlich-Kwong

T01- Torre de Remoção de Oxigenados

T02- Torre de Tratamento de Água de Lavagem

UNIQUAC- Universal QuasiChemical

UNIFAC- Universal QuasiChemical (UNIQUAC) Functional-group Activity Coefficients

VM- Vapor de Média

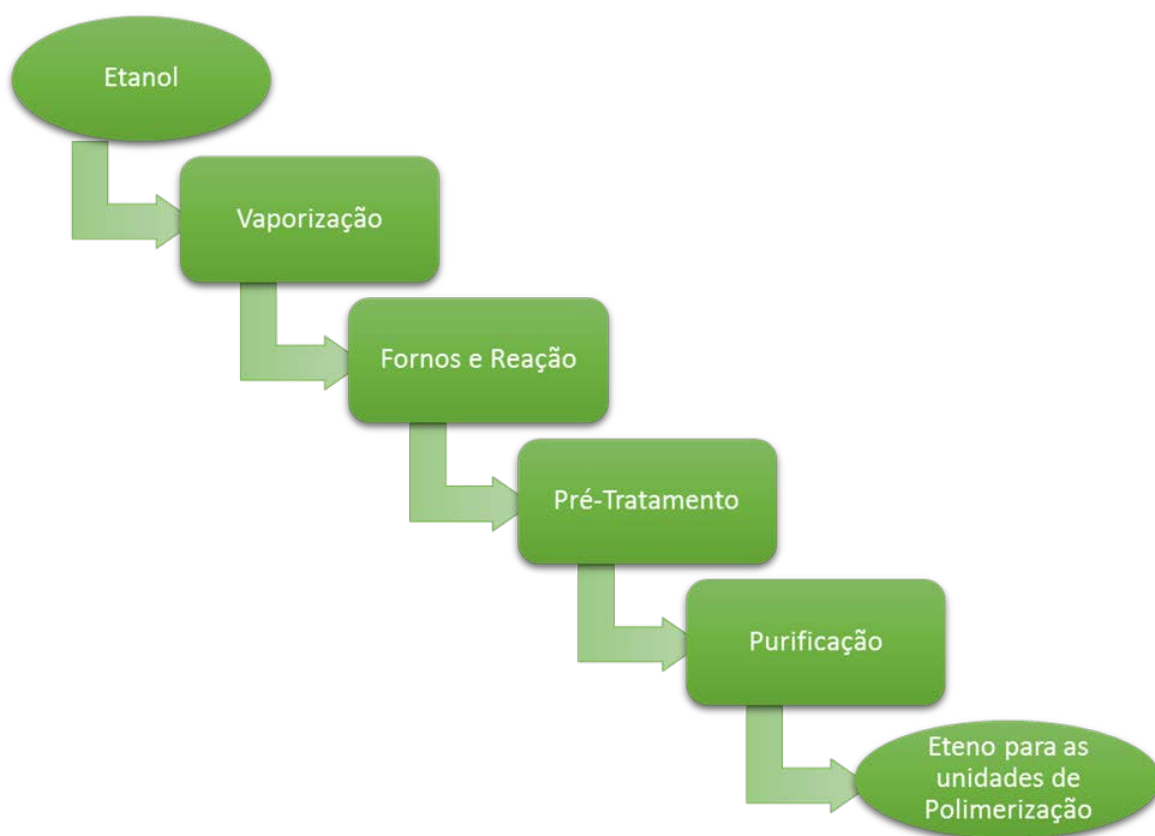




## 1 Introdução

De acordo com ZHANG E YU (2013), etileno é um dos produtos químicos mais produzidos do mundo. Este serve para a produção de diversos outros insumos, como o acetaldeído, o ácido acético, o óxido de etileno, o etileno glicol, entre outros. Além disso, o eteno é largamente utilizado como matéria prima para diversos polímeros, como polietileno, PVC e poliestireno. Mundialmente, a produção de etileno pode ser utilizada como indicador para mensurar o desenvolvimento da indústria petroquímica.

O Trabalho foi desenvolvido em uma unidade de produção de eteno a partir do etanol. Esta unidade está baseada, basicamente, em 4 etapas, conforme apresentado na Figura 1.1. A vaporização tem por finalidade superaquecer o etanol que a unidade recebe para ocorrer a reação. Nos fornos e reatores ocorre a reação de desidratação do etanol em eteno. Após, o eteno passa por uma etapa de pré-tratamento para retirar algumas impurezas presentes em maior quantidade. Na etapa de purificação, o eteno é tratado para ser especificado em uma pureza necessária para seguir para as unidades de produção da resina polimérica de eteno (polietileno).



**Figura 1.1:** Etapas do processo de produção de eteno para polimerização a partir do etanol.

Quando uma tecnologia é aplicada pela primeira vez industrialmente e não existe licenciadora nem artigos bibliográficos como referência sobre a operação do sistema,

após a partida da unidade e com a operação contínua muitas oportunidades de melhoria são observadas. Para entender como algumas variáveis podem ser melhoradas são realizados estudos como o de modelagem e simulação do sistema para entender o comportamento do sistema frente às modificações de variáveis de processo.

No presente trabalho foi desenvolvida a modelagem e simulação do sistema de remoção e oxigenados e tratamento de água de lavagem. Para a fácil visualização dos resultados e a comparação destes com o modo da operação normal da unidade foram criadas curvas de desempenho de processo. Os resultados deste estudo foram utilizados para melhorar a operação da planta industrial de eteno a partir do etanol.

O trabalho está dividido em: revisão bibliográfica, estudo de caso, metodologia e resultados, conclusões e trabalhos futuros. A revisão bibliográfica trata dos processos de separação de componentes em que os sistemas de remoção de oxigenados e água de lavagem estão baseados. Além disto, este capítulo dá um panorama geral sobre a produção de eteno, modelos termodinâmicos e curvas de desempenho.

O Estudo de caso aborda a unidade industrial em que este trabalho foi realizado, bem como apresenta as variáveis de processo. A metodologia e resultados apresenta como foi desenvolvida a simulação em Aspen plus, quais curvas de desempenho foram feitas e como a simulação representou o processo real.

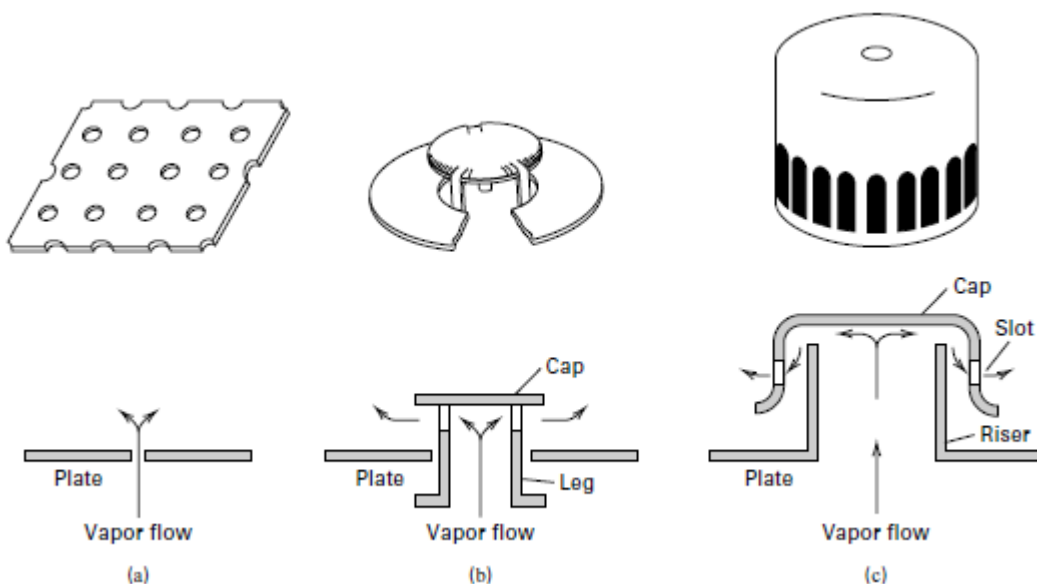
## 2 Revisão Bibliográfica

Neste capítulo, será feito uma revisão teórica sobre os processos de absorção e destilação. Será abordada a importância da escolha de um modelo de propriedades termo-físicas, como validar a escolha do modelo apresentando e as vantagens e aplicações da equação de estado PSRK. Também estão inclusas nesta revisão a importância das curvas de desempenho e uma breve descrição da produção de eteno e dos processos existentes na literatura para a remoção de oxigenados.

### 2.1 Absorção

A operação unitária de absorção é utilizada para separar misturas gasosas, removendo contaminantes, impurezas ou poluentes do gás. Para isto, é realizada a adição de uma fase líquida, chamada absorvente. A espécie química que estava no gás e passa para fase líquida é chamada de soluto ou absorvido. Água é um dos absorventes mais utilizados industrialmente. Quando isto ocorre é preferível separar o absorvente do soluto através de um processo de destilação, do que utilizar a técnica de *Stripping* (Seader e Henley, 2011).

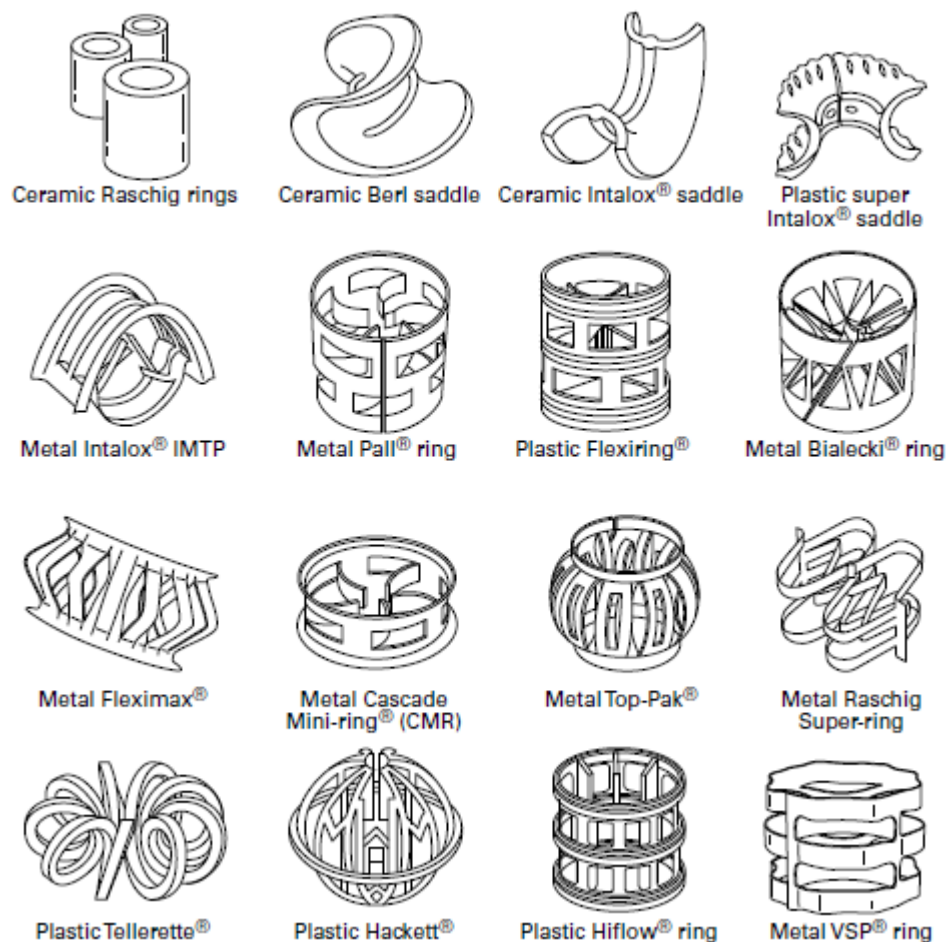
O processo normalmente ocorre em colunas com pratos ou recheadas. Pratos e recheios são dispositivos internos da coluna que propiciam o contato entre líquido e vapor. Existem diversos tipos de pratos: pratos perfurados, pratos com borbulhadores e pratos valvulados. Segundo Kister (1992), pratos valvulados têm a capacidade de reduzir a abertura da válvula quando o fluxo de vapor ascendente diminui. Assim, o fluxo de líquido pelo orifício da válvula também diminui, o que mantém a coluna operando mesmo com a redução de fluxo interno. Na figura 2.1 está representado três tipos de pratos com o fluxo de vapor através de cada orifício.



**Figura 2.1:** Três tipos de orifícios de pratos: (a) perfurados, (b) valvulados e (c) borbulhadores. Retirada de Seader e Henley (2011).

Para colunas recheadas, o líquido é inserido no topo da coluna e o gás, no fundo. O líquido que escorre pelo recheio forma um filme. O gás, em fluxo ascendente, sobe e a

transferência de massa ocorre na superfície deste filme líquido em contato com o gás. Existem dois tipos de recheios: randômico ou estruturado. Recheio randômico é disposto aleatoriamente dentro da coluna. Existe uma grande variedade de recheios randômicos industriais de diferentes formas e fabricados de diferentes materiais que estão representados na figura 2.2. Normalmente recheios randômicos de metal são preferíveis devido a maior resistência e boa molhabilidade, porém o custo é mais elevado comparado aos recheios randômicos de plástico ou cerâmica. Recheios de plástico são mais baratos, porém tem uma molhabilidade ruim em pequenos fluxos de líquido. Recheios cerâmicos tem uma molhabilidade superior, porém, são pouco resistentes mecanicamente, sendo usados para ambientes corrosivos e de altas temperaturas. (Seader e Henley, 2011).



**Figura 2.2:** Diferentes geometrias e materiais de recheios randômicos retirados de (Seader e Henley, 2011).

### 2.1.1 Altura equivalente do prato teórico.

Colunas recheadas são contínuas, não tem estágios discretos com distinção física. Assim, colunas recheadas são melhor analisadas por modelos de transferência de massa



do que por conceitos de estágios de equilíbrio. Porém, na prática, o desempenho de colunas de recheio é comumente apresentado utilizando o conceito de HETP, sigla que vem do inglês e significa altura do recheio equivalente ao estágio de equilíbrio teórico. (Seader e Henley, 2011).

$$HETP = \frac{\text{altura do recheio (h)}}{\text{número de estágios de equilíbrio equivalentes(n)}} \quad (2.1)$$

## 2.2 Destilação

Destilação é uma técnica de separação de misturas muito antiga. Desde 800 AC se tem relatos desta prática. Acredita-se que a destilação se originou na China, para produção de bebidas alcoólicas. Atualmente, a destilação é a técnica de separação de substâncias químicas mais utilizada mundialmente. São mais de 40 mil colunas industriais em operação. Porém esta técnica consome uma grande quantidade de energia devido à baixa eficiência termodinâmica, em torno de 15% (Kiss, 2014)

Destilação é o processo de separação de componentes de acordo com a volatilidade relativa. Para mensurar a tendência de volatilização de um componente é utilizado o “K-value” ou constante de equilíbrio de vaporização. “K-value” é definido como a razão entre as frações molares do componente na fase vapor e na fase líquida. Assim, volatilidade relativa ( $\alpha$ ) é definida como a razão dos “k-values” dos componentes. Quanto maior o valor de  $\alpha$ , mais fácil se dará a separação entre os componentes por destilação (Kister, 1992).

Para o processo ocorrer, além de haver diferença de volatilidade entre os componentes, é necessário que ocorra a formação de uma segunda fase. Logo, líquido e vapor, em contracorrente, entram em contato para a transferência de massa. Destilação e absorção ocorrem em torres recheadas ou com pratos. Porém, para haver a formação de segunda fase na destilação é necessária a troca térmica. Assim, junto à torre de destilação existe um refeedor ou um condensador, ou ambos. Enquanto que na absorção, a segunda fase que é adicionada ao processo, tem composição diferente ao gás de alimentação (Seader e Henley, 2011)

Basicamente uma coluna de destilação pode ser dividida em duas seções.

Seção de *stripping*: o líquido é concentrado nos componentes menos voláteis através de um reciclo de vapor que vaporiza os componentes mais voláteis do geração deste reciclo, calor é fornecido para vaporizar uma porção do estágio de líquido. Este reciclo de vaporização é chamado de refervimento. (Kister, 1992)

Seção retificadora: concentra os componentes mais voláteis no vapor. Um reciclo líquido condensa os componentes menos voláteis do vapor ascendente na coluna. Para gerar o reciclo líquido, chamado de refluxo, a corrente de vapor é resfriada através de um condensador. (Kister, 1990)

Aumentando a razão de refluxo de uma coluna, a carga térmica no condensador e no refeedor aumentam; aumentando o custo de operação da coluna de destilação. Assim, para economia de energia, o refluxo ótimo é comumente próximo do refluxo mínimo necessário para atingir a especificação desejada (Kister, 1990)

As seções de *stripping* e retificação podem ser combinadas em um único processo de separação com refluxo interno chamado de fracionamento. (Kister, 1992)

### 2.2.1 Controle de temperatura

O Controle de temperatura em uma coluna de destilação, muitas vezes é usado como controle indireto de composição. As vantagens de utilizar este método de controle são: baixo custo de manutenção do instrumento medidor de temperatura, a alta confiabilidade e baixo custo de equipamento quando comparado ao analisador de composição online (Kister, 1990).

Quando a temperatura na seção de topo aumenta, a concentração dos produtos menos voláteis na seção de topo também aumentam. Assim, variações na temperatura de controle representam variações na composição de topo (Kister, 1990).

Para um controle de temperatura que represente as variações de composição, um dos parâmetros importantes de ser estudados é o efeito da pressão e da diferença de pressão dentro da coluna. A pressão da coluna altera o ponto de ebulição das substâncias. Diminuindo, a pressão, a temperatura medida irá diminuir e a malha de controle, por exemplo, irá aumentar o refervimento, fazendo com que os compostos mais pesados vão para o topo da coluna. Logo, o controle de temperatura interpreta a variação de pressão como variação de composição (Kister, 1990).

### 2.2.2 Pressão

Alterar a pressão não altera apenas o controle de temperatura/composição. Aumentando a pressão de uma coluna de destilação, o ponto de ebulição da substância aumenta, o que permite usar um fluido de resfriamento no condensador mais barato ou reduzir a área de troca térmica do condensador. Porém, diminui a volatilidade relativa das substâncias dificultando a separação. Isto faz com que seja necessário o aumento do refluxo e a carga térmica no trocador de refervimento (Kister, 1990).

## 2.3 Modelo Termodinâmico

Segundo Carlson (1996), a escolha do modelo de propriedades termo-físicas pode ser uma das decisões mais importantes durante a simulação de um processo de separação. Para a escolha do modelo de propriedades é importante considerar a natureza das propriedades que se tem interesse, a composição da mistura, pressão e temperatura em que o processo ocorre e a disponibilidade de parâmetros.

Além da escolha do modelo de propriedades físicas, é importante a validação das propriedades encontradas através de comparação com dados experimentais. Caso alguns dados dos modelos não representem o comportamento real das substâncias, é necessário a obtenção destes parâmetros e a estimativa de maneira experimental.

Para processos de separação como destilação, absorção, *stripping* ou evaporação a base do processo é o equilíbrio de fases, especificamente o equilíbrio líquido e vapor. Por isto, o modelo de propriedades físicas deve ser capaz de descrever com precisão desejada o equilíbrio de fases (Carlson, 1996).

Para prever o comportamento de substâncias químicas dois tipos de modelos são normalmente utilizados: (1) modelo das equações de estado ou (2) modelo do coeficiente de atividade, também conhecido como modelo de energia livre. A aplicação de cada tipo de modelo depende da natureza dos componentes da mistura e da confiança das constantes de equações (Seader e Henley, 2011)

### 2.3.1 Modelos de equações de estado

Equações de estado são um dos meios para obter as propriedades dos fluidos, relacionando pressão, temperatura e volume molar.

Ao longo dos anos, inúmeras equações foram propostas. O modelo mais simples é o modelo de gás ideal, que é aplicado apenas para altas temperaturas e baixas pressões, pois este modelo negligencia o volume ocupado pelas moléculas e suas interações. Todos os outros modelos propostos, após este, tem o objetivo de corrigir estas deficiências.

A primeira equação de estado de sucesso, formulada para fluidos não ideais, capaz de representar uma fase líquida e uma fase vapor, foi a de Van der Waals. Atualmente, esta equação é pouco utilizada devido a baixa precisão de suas predições para a maioria das aplicações.

Outros modelos de Equações de estado são, por exemplo: Redlich-Kwong (RK), Soava-Redlich-Kwong (SRK) e Peng-Robinson (PR) (Seader e Henley, 2011).

### 2.3.2 Modelo do coeficiente de atividade

Equações do Coeficiente de atividade são comumente são baseadas nos Modelos de energia livre de Gibbs. Energia livre de Gibbs molar,  $g$ , pode ser calculado como a soma da energia livre em uma solução ideal com a energia de Gibbs em excesso,  $g^E$ , para considerações dos efeitos não ideais.

Exemplos de modelos que utilizam o coeficiente de atividade são: NRTL, UNIQUAC, UNIFAC e Wilson (Seader e Henley, 2011).

### 2.3.3 Misturas Complexas

Modelos de equação de estado ou coeficiente de atividade são inadequados para estimar “K-values” para misturas que contenham: componentes polares e supercríticos (líquido- gás), eletrólitos, biomacromoléculas, polímeros e solventes (Seader e Henley, 2011). Um dos exemplos para misturas complexas é o modelo PSRK, Predictive Soave Redlich-Kwong.

### Predictive Soave Redlich-Kwong – PSRK-

É um modelo proposto por Holderbaum e Gmehling, em 1991. A equação de estado está baseada na equação de estado de Soave Redlich-Kwong, 1972. Além disto, este modelo incorpora o modelo UNIFAC para cálculo da regra de mistura. O Modelo PSRK apresenta algumas vantagens frente a outros modelos termodinâmicos, pois PSRK prediz o equilíbrio líquido vapor com maior precisão em uma extensa faixa de temperatura e pressão, podendo ser estendido para componentes em estado supercrítico. (LI, FISCHER, GMEHLING, 1998). O modelo PSRK, também pode ser aplicado para um número maior de substâncias incluindo componentes polares, como UNIFAC e apolares, como metano, hidrocarbonetos, nitrogênio, hidrogênio, e gás carbônico (HOLDERBAUM, GMEHLING, 1991).

## **2.4 Produção de Etileno**

Atualmente, 99% do etileno é sintetizado a partir do craqueamento da nafta e do gás natural. O Craqueamento é a quebra em alta temperatura de hidrocarbonetos de cadeia longa em cadeias menores (ZHANG E YU, 2013).

Nos últimos anos, com o aumento da produção industrial o consumo de combustíveis fósseis vem crescendo. Assim, as reservas de combustíveis não renováveis começaram a se tornar cada vez mais reduzidas. Como alternativa de matéria prima renovável, a indústria desenvolveu métodos que utilizam etanol como matéria prima para a produção de eteno.

O processo ocorre através de uma reação de desidratação do etanol (2.1). A conversão do etanol e a possibilidade de reações paralelas dependem da natureza do catalisador e das condições de processo (Mai, Mikhalenko, Pylinina, 2014).



No processo de desidratação do etanol, em função de reações paralelas, são formadas pequenas quantidades de subprodutos oxigenados, como o acetaldeído, subprodutos leves, como Dióxido de Carbono (CO<sub>2</sub>) e Monóxido de Carbono (CO), e hidrocarbonetos. Devido às impurezas do processo, às contaminações e aos subprodutos, o eteno formado passa por diversas etapas de purificação até atingir a especificação desejada.

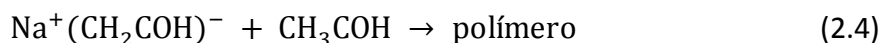
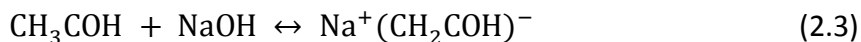
## **2.5 Remoção de CO<sub>2</sub>**

Uma das etapas de purificação do eteno petroquímico (craqueamento da Nafta) e do eteno de fonte renovável é a remoção de CO<sub>2</sub>. Esta etapa ocorre em um processo conhecido como Torre de lavagem Cáustica. Porém, para plantas de eteno petroquímico esta torre também remove gases ácidos.

A Torre de lavagem cáustica é um equipamento que propicia o contato do eteno gasoso com uma solução de soda cáustica (NaOH). Um dos problemas existentes neste

sistema é a incrustação de polímeros. Este polímero é industrialmente conhecido como “Redoil” (Maugans, Howdeshell e Haan, 2010).

Redoil é um polímero que resulta da reação do acetaldeído presente na torre de lavagem cáustica com o NaOH.



Sendo que a taxa de reação de formação do polímero aumenta, conforme o aumento de temperatura e concentração de acetaldeído. Dependendo da extensão da polimerização, desidratação e outros contaminantes o polímero pode ser vermelho, amarelo, verde, entre outras cores. Tipicamente, o polímero torna-se vermelho o que dá o nome de “redoil” (Maugans, Howdeshell e Haan, 2010).

## 2.6 Remoção de Oxigenados

Oxigenados podem ser considerados contaminantes em uma corrente olefínica. Estão incluídos álcoois, como metanol, etanol e propanol, éteres, como dimetil-éter (DME), metil etil-éter, ácidos carboxílicos, como ácido acético, ácido propanoico e ácido butírico, acetaldeídos, ésteres e cetonoas, como a acetona. (Hendriksen et al, 2004)

O Processo de remoção de oxigenados sugerido por Hendriksen et al. (2004), está baseado na remoção de oxigenados de uma corrente olefínica, como etileno e propileno utilizando destilação extrativa.

Esta destilação pode ser em uma coluna com pratos, porém é preferível que ocorra em uma coluna recheada. A pressão de trabalho mais indicada é entre 300 psia a 200 psia, sendo que quanto maior a pressão mais oxigenados, particularmente DME, é retirado da corrente olefínica neste processo.

O fluido usado na destilação extrativa deve ser polar, como água, alcoóis- etanol e propanol - ou glicóis - etileno glicol ou trietileno glicol. Este processo é aplicado em correntes com até 20% em massa de oxigenados nos hidrocarbonetos. Sendo que, se a concentração de oxigenado for maior deve-se utilizar uma coluna de “*Quench*” para uma remoção preliminar dos contaminantes.

A coluna de “*Quench*” é uma coluna que promove o contato da corrente olefínica com “líquido de quench”. Este fluido, normalmente água a uma pressão de 1atm, é utilizada em uma temperatura propícia para promover a condensação dos oxigenados e não promover a vaporização da água.

Da corrente de topo da coluna de extração retira-se olefinas em fase gasosa com teor reduzido de oxigenados. Da corrente de fundo da coluna retira-se a fase líquida que contem o solvente de remoção de oxigenados e pequenas quantidades de eteno e propeno. Esta corrente segue para uma coluna de destilação para o solvente ser purificado para retornar à primeira coluna. É sugerido que o solvente seja resfriado até 36 °C antes de retornar para o topo da coluna de extração.

Já a patente de Avaullee e Thoret (2013), sugere que a remoção de água e oxigenados e da corrente contendo olefinas, ocorra em uma torre de absorção. A pressão desta torre deve ser de 5 a 40 bar, preferencialmente de 10 a 30bar. Os fluidos absorventes sugeridos são: etileno glicol, dietilenoglicol, trietilenoglicol, etanolamina, dietanolamina, trietilamina, acetonitrila, entre outros. A mistura de dois, ou mais, destes componentes a uma temperatura de 30 °C a 20 °C também pode ser utilizada.

O fluido absorvente é adicionado no topo da coluna e passa por um distribuidor. A corrente de hidrocarbonetos com oxigenados e água, é inserida na fase gasosa no fundo da coluna. O processo de absorção se dá em contracorrente.

Após a absorção, o etileno purificado segue no processo pela fase gasosa. O fluido absorvente com oxigenados e água na forma líquida sai pelo fundo da torre de absorção e é enviado para uma torre de destilação onde ocorre a purificação do fluido absorvente. Para obter uma boa efetividade na absorção a destilação deve ser eficiente para remover grande parte dos oxigenados e da água do fluido.

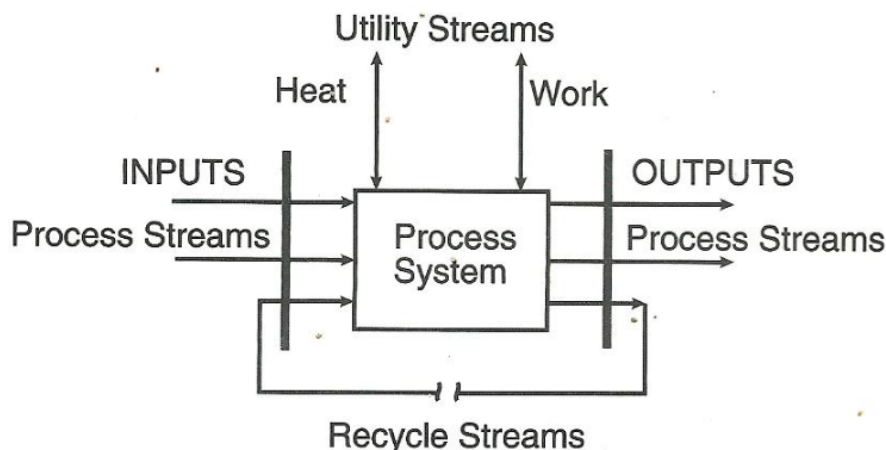
## **2.7 Análise de desempenho do processo**

Quando se projeta uma unidade industrial ou um processo, existem diversos graus de liberdade para serem determinados que influenciam no desempenho do equipamento e no resultado da unidade. Porém, quando o projeto está finalizado e a unidade está construída, o desempenho do equipamento já está determinado e deve ser considerado para prever e entender a operação da unidade.

A mudança nas variáveis de entrada “input” se torna a força motriz para mudanças nas variáveis de saída “outputs”. Logo, o desempenho do equipamento define como as variáveis de entrada se relacionam com as variáveis dependentes. Esta relação pode ser descrita como:

$$\text{Output} = f(\text{Input}, \text{Desempenho da Unidade}) \quad (2.5)$$

A figura 2.3 exemplifica correntes de entrada e saída, demonstrando que correntes de reciclo e utilidades, trabalho e calor são considerados correntes de entrada ou saída.



**Figura 2.3:** Representação das variáveis de entrada “input” e saídas “outputs”. Retirada de Turton, 2003.

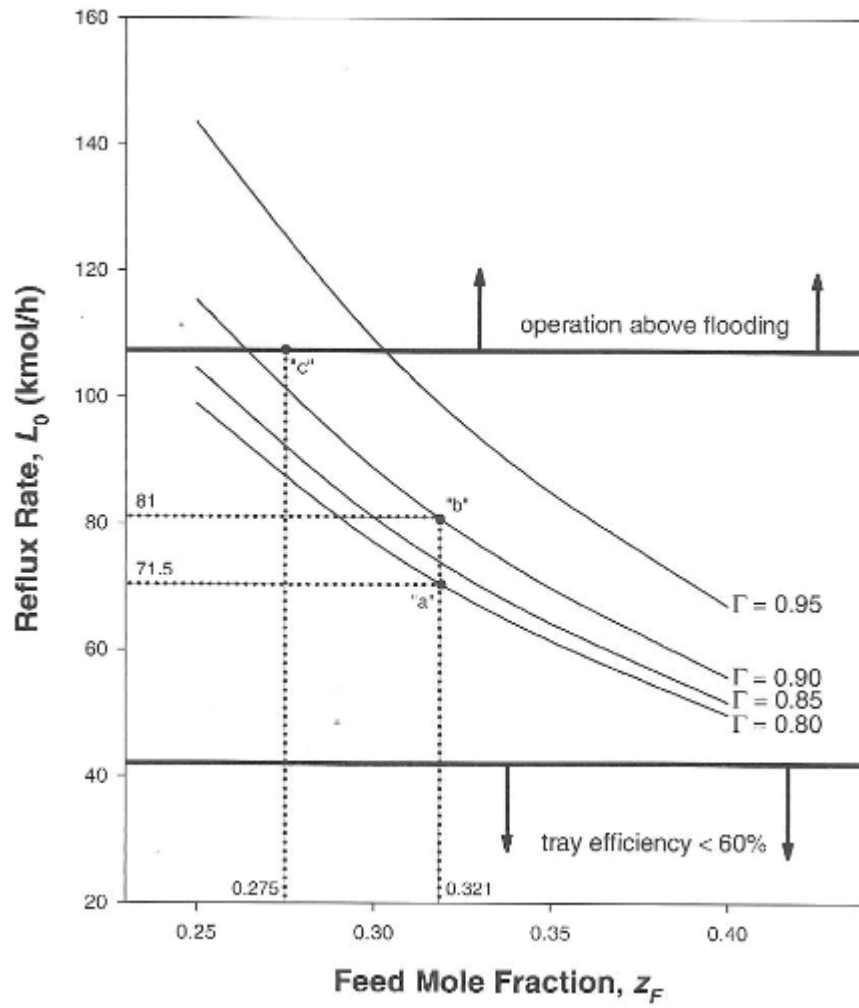
Unidades industriais são construídas para durar entre 10 a 30 anos, ou mais, e a maneira que o processo irá operar varia ao longo deste período. Existem várias razões para que um processo não esteja operando igual às condições de projeto: equipamentos instalados podem estar superdimensionados. Ao longo do tempo, novos e melhores equipamentos podem ser instalados na unidade. Perda de eficiência dos equipamentos pelos anos de operação, como perda de atividade do catalisador, perda de eficiência em bombas e redução da eficiência de troca térmica devido a danos aos trocadores de calor. Além disso, existem os efeitos externos como mudança da matéria prima recebida, mudanças de regulamentações ambientais, aumento dos custos de matérias primas ou utilidade, alteração na especificação desejada do produto final (Turton, 2003).

Para uma unidade manter-se competitiva no mercado, deve ser flexível para aceitar estas mudanças. Porém, é importante que se entenda como o equipamento irá se comportar frente às variações do processo para validar a nova operação da unidade. Uma das maneiras de entender esta relação é através de curvas de desempenho.

### 2.7.1 Curvas de desempenho

É uma família de curvas que representam como um equipamento ou sistema responde perante a mudança de uma variável de entrada ou variável de equipamentos. Para construção das curvas de desempenho são aplicados cálculos de balanço de massa e energia e equilíbrio. Além disso, as restrições do sistema devem ser respeitadas.

Não existe um conjunto universal de curvas. Cada situação deve ser analisada para desenvolver as próprias curvas. Na Figura 2.4, está um exemplo de curvas de desempenho de um processo de destilação benzeno e tolueno. Estas curvas relacionam a fração molar de benzeno na corrente de alimentação com a vazão de refluxo para diferentes recuperações de benzeno ( $\Gamma$ ).



**Figura 2.3:** Curva de processo de uma coluna de destilação (Benzeno- tolueno) retirada de Turnton, 2003.





**Tabela 3.1:** Composição da corrente de entrada da torre de absorção.

Componentes	% mássica
Eteno	95,07%
Água	0,39%
Etanol	0,11%
Acetaldeído	0,71%
Dietil-éter	1,44%
Outros	2,27%

A água usada para absorver os oxigenados tem uma pureza de 99,9%. Devido a uma perda de água no processo de separação dos componentes que ocorre no topo da torre e na torre de tratamento de água de lavagem, existe uma reposição desta água utilizando condensado resfriado.

A T01 opera com uma pressão elevada acima de 10 kgf/cm<sup>2</sup> e com uma temperatura de em torno de 31 °C. A água, ao sair pelo fundo dessa torre, passa em dois trocadores de calor para aquecimento antes de entrar na torre de tratamento de água de lavagem.

Após a remoção de oxigenados na T01 o gás, composto basicamente de eteno, é enviado para a torre de lavagem cáustica para a remoção de CO<sub>2</sub>. Não existe análise online na corrente de topo desta coluna. Para verificar se a retirada de acetaldeído está sendo eficiente, existem amostragens periódicas da coluna de lavagem cáustica para avaliar a cor das amostras. Sabe-se que quando aumenta a quantidade de acetaldeído cor da solução da torre de lavagem cáustica tende a mudar, podendo ficar vermelho, amarela e verde.

### 3.1.1 Variáveis de processo

#### Vazão

Algumas vezes, o processo de produção de eteno passa por restrições operacionais relacionados à perda de eficiência de alguns equipamentos como bombas ou trocadores de calor ou, às vezes, a planta industrial precisa realizar alguma manobra para manutenção ou de operação que necessite da redução de carga. Logicamente, se redução de carga ocorre na unidade, a torre T01 acaba recebendo uma vazão de eteno menor também.

### 3.2 Torre de Tratamento de Água de Lavagem.

Esta torre, chamada de T02, recebe o fundo da T01 pré-aquecido a aproximadamente 120 °C. Os internos deste equipamento são pratos valvulados e possui um condensador parcial de topo, onde o gás é basicamente composto de acetaldeído eteno. Na fase líquida do vaso de topo é retirada uma pequena quantidade de etanol e água. O refervimento nesta torre ocorre em um trocador tipo termosifão onde o fluido de aquecimento utilizado é vapor.

A composição de entrada nesta torre é basicamente:

**Tabela 3.2:** Composição da corrente de alimentação da T02

Componente	% mássica
Eteno	0,18%
Água	98,83%
Etanol	0,10%
Acetaldeído	0,61%
Dietil-éter	0,24%
Outros	0,04%

O fundo desta torre é a água, que será reutilizada na torre de remoção de oxigenados. A água sai numa temperatura de aproximadamente 140 °C e é resfriada em 2 trocadores em contracorrente com a carga da torre de Água de Lavagem. Para que a temperatura da água esteja em torno de 31°C, esta corrente ainda passa por um trocador com água de resfriamento.

Não é utilizada uma lógica de controle para ajustar o valor de refluxo desta torre. O valor é ajustado manualmente pelo operador. Além disso, a temperatura do prato sensível da torre é sempre fixada em um único valor, não avaliando a variação de pressão que possa ocorrer na torre.

#### 3.2.1 Variáveis de processo

##### Pressão da torre

A pressão da torre apresenta flexibilidade na operação podendo variar de 2 a 3,7 kgf/cm<sup>2</sup>. Esta variação pode depender da carga que a unidade opera.

### Fluxo mássico

Alterações na composição de entrada e na vazão de entrada na T01 influenciam na T02, já que esta recebe a vazão de fundo da T01. Por isto, estes sistemas devem ser analisados em conjunto.

Alterações nas vazões de refervimento da torre e vazões de refluxo podem causar variações nas composições de topo e fundo, e também influenciam no consumo energético da unidade.

## 4 Metodologia

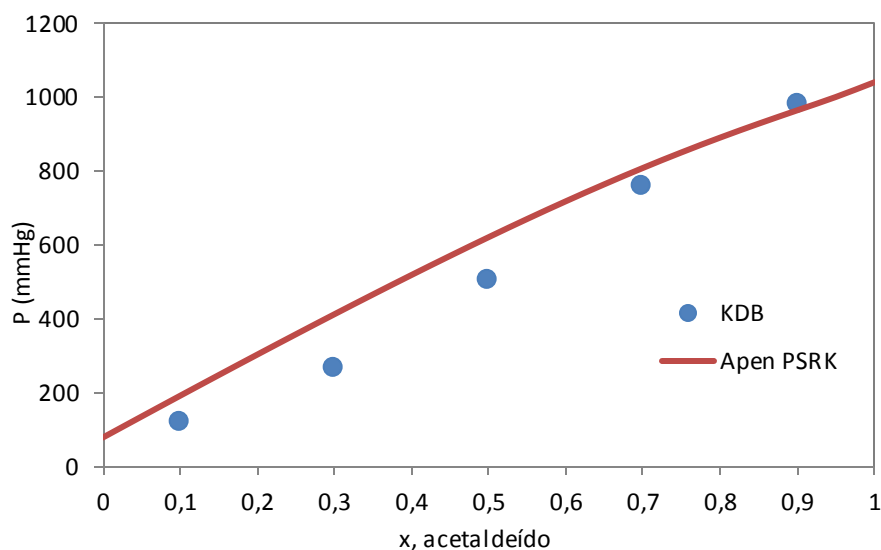
Para o desenvolvimento deste trabalho o sistema da torre de lavagem e torre de tratamento de água de lavagem foi simulado em Aspen Plus User Interface V.7.2

Foram coletados dados reais do processo através da ferramenta do Aspen Process Explorer. Os dados coletados foram do dia 01/08/2013 às 00:00:00 até o dia 01/09/2014 às 00:00:00. Os dados foram obtidos como uma média de hora em e hora. Depois, foram separados de acordo com a carga da unidade em 100%+2,5%; 95% -+2,5%, 90% -+2,5%, 85%+2,5%, 75 -+2,5% e 70-+2,5%. Para cada carga da unidade foi realizada uma média dos dados de processo para entender se haviam alterações em variáveis operacionais com a modificação da carga. Além disso, estes dados foram utilizados nas simulações para validar dados de projeto de unidade e para substituir dados de projeto por valores reais de operação.

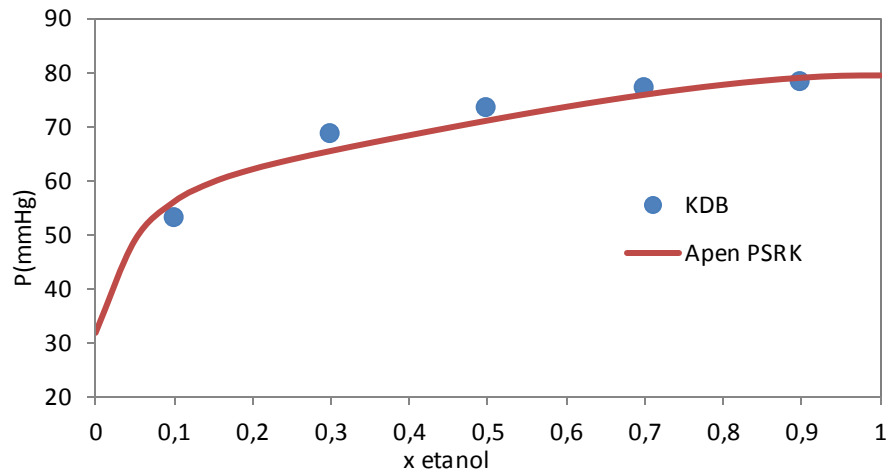
Para dados de composição da Unidade foram utilizados os dados do “PFD- Process Flow Diagram” da unidade que contém a composição mássica de todas as correntes do processo. Estes dados de composição foram validados pela Engenharia de Processo, Produção e Tecnologia da Unidade, através de um trabalho de balanço de massa do processo produtivo em cada equipamento onde ocorre reação ou uma operação unitária de separação.

### 4.1 Modelo Termodinâmico

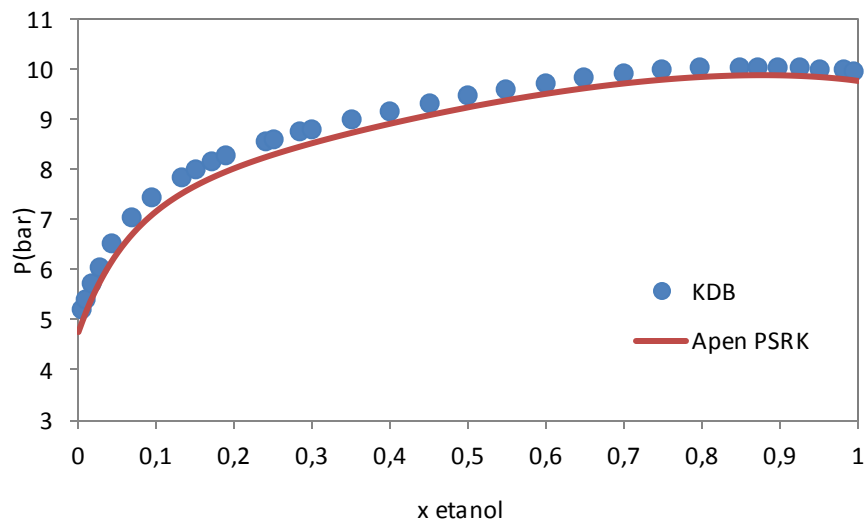
Para avaliar se o Modelo termodinâmico escolhido, PSRK, foi comparado dados de equilíbrio no Aspen com dados de equilíbrio disponíveis no site da Banco de dados KDB . Este banco de dados Coreano contém informações de equilíbrio para diversas misturas binárias. Como cada coluna opera com temperaturas diferentes foram avaliados dados nas temperaturas de operação mais próximas da temperatura de operação de cada coluna. Dados para a interação binária eteno e água não foram encontrados na literatura.



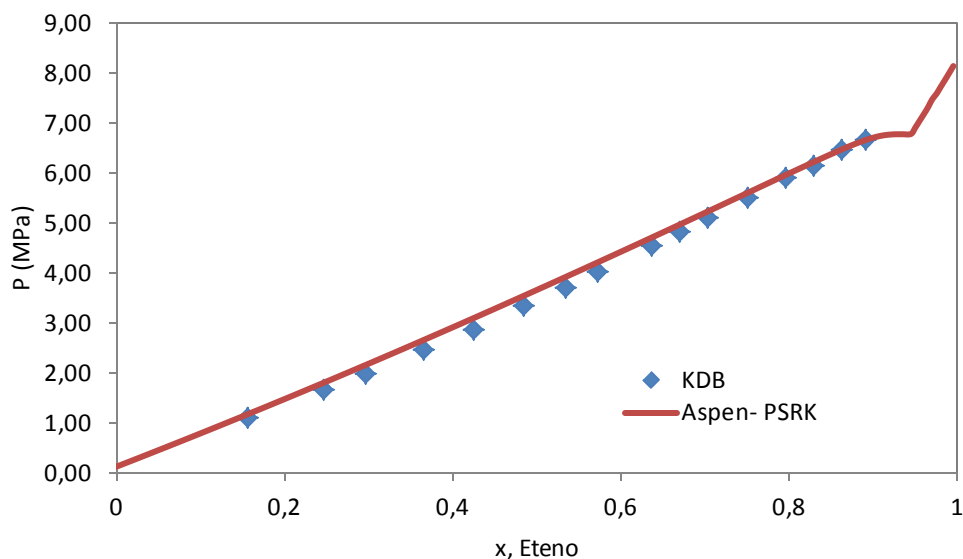
**Figura 4.1:** Dados de equilíbrio experimentais ( • ) KDB e dados de equilíbrio fornecidos pelo Aspen Modelo PSRK (linha contínua) para uma mistura binária Acetaldeído e etanol a Temperatura constante de 30°C



**Figura 4.2:** Dados de equilíbrio experimentais ( • ) KDB e dados de equilíbrio fornecidos pelo Aspen utilizando o Modelo PSRK (linha contínua) para uma mistura binária etanol e água a Temperatura constante de 30°C.



**Figura 4.3:** Dados de equilíbrio experimentais ( • ) KDB e dados de equilíbrio fornecidos pelo Aspen utilizando o Modelo PSRK (linha contínua) para uma mistura binária etanol e água a Temperatura constante a 150,5 °C.

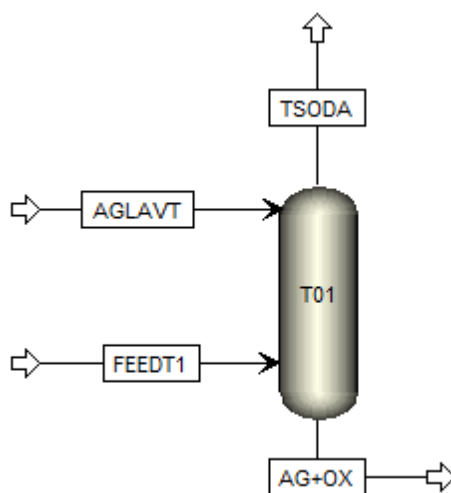


**Figura 4.4:** Dados de equilíbrio experimentais ( • ) KDB e dados de equilíbrio fornecidos pelo Aspen utilizando o Modelo PSRK (linha contínua) para uma mistura binária eteno e dietil-éter a Temperatura constante de 40 °C.

Nota-se que para os dados de literatura existente o modelo PSRK, representou satisfatoriamente o comportamento das substâncias presentes na mistura binária.

## 4.2 Torre de Remoção de Oxigenados

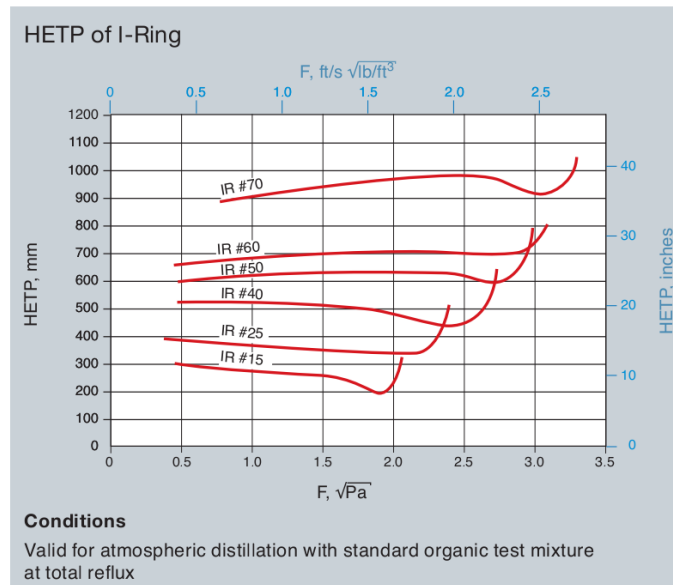
Esta coluna foi simulada para verificar o número de estágios de equilíbrio e, também, para verificar as variações de fluxo mássico de água de lavagem, como as variações de fluxo mássico da corrente de eteno. Posteriormente, os dados de variações de fluxo mássico foram utilizados na simulação do Sistema completo, metodologia adotada para auxiliar na convergência da simulação.



**Figura 4.4:** Simulação da T01 realizada no Software Aspen Plus User Interface 7.2.

#### 4.2.1 Estágios de Equilíbrio

A coluna de remoção de oxigenados foi modelada em equilíbrio. Para verificar o número de estágios de equilíbrio, partiu-se de dados do fabricante retirados do site da Sulzer. Estes dados, consideram a relação HETP para cada tamanho de recheio com o *F-factor*. O *F-factor* do Sistema foi retirado da folha de cálculos de projeto, fornecida pelo fabricante.



**Figura 4.5:** Relação HETP com F-factor retirado de CHEMTECH (2014).

Calculando estes dados, o número de estágios de equilíbrio seria 12 e assim, o recheio teria uma eficiência de 100%. Porém, os dados fornecidos pelo fabricante são para uma unidade de destilação, a pressão atmosférica, com um padrão de mistura orgânica e com refluxo total. Como a unidade de remoção de oxigenados opera em condições diferentes à especificada pelo fabricante, quando se realizou a simulação com 12 estágios de equilíbrio, os dados obtidos não foram compatíveis com os dados reais da unidade.

O número de estágios de equilíbrio foi variado, até que fosse obtido o menor erro entre o valor de composição da unidade e a composição da simulação. Com um número de estágios de equilíbrio de 4, a composição apresentou o menor erro e representou bem os dados reais da unidade.



**Tabela 4.1:** Erro percentual entre as frações mássicas de projeto e as frações mássicas de simulação.

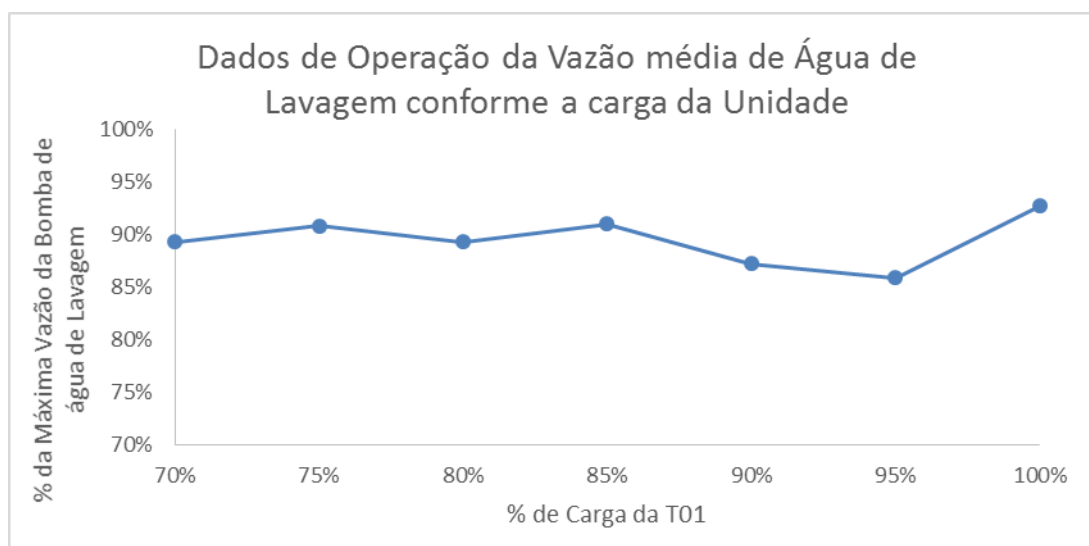
Composição	Erro entre as frações mássicas	
	Para a torre de soda	Para a torre de Água de Lavagem
Eteno	-0,0864%	-0,6852%
Água	0,1009%	0,6986%
Etanol	-0,0001%	0,0003%
Acetaldeído	0,0060%	-0,0042%
Dietil-éter	-0,0078%	0,0075%

#### 4.2.2 Variação de Fluxo mássico.

A vazão mássica de eteno na entrada da T01 varia conforme manobras operacionais e distúrbios na unidade. As alterações de fluxo mássico foram avaliadas a partir da utilização das variações de carga mais comuns da unidade.

A fim de reduzir a vazão de água de lavagem com a vazão de carga de eteno para a T01, foi criado um do “Design Spec” para a manutenção da composição de topo da coluna em 0,0016% de acetaldeído.

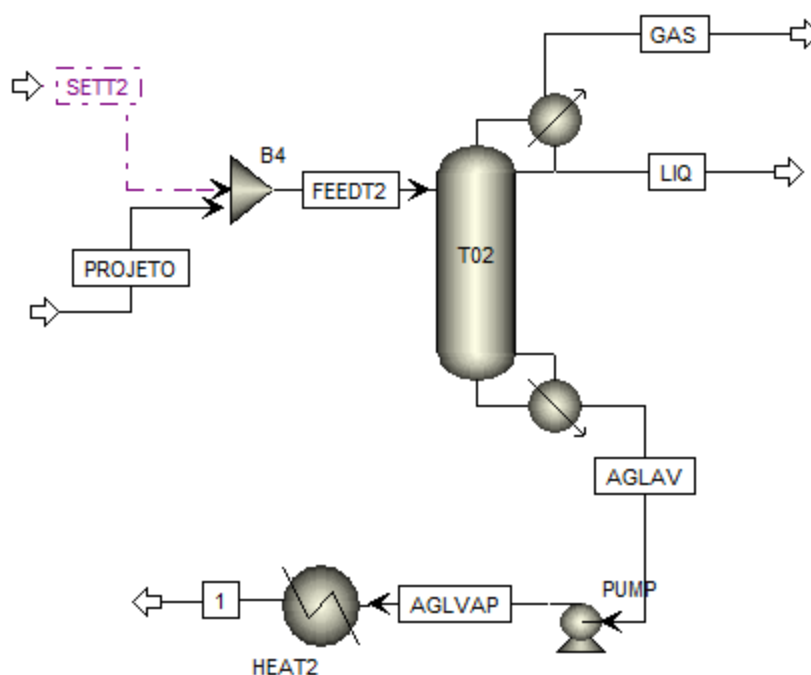
Esta análise é importante, pois a carga de eteno com oxigenados pode variar em 70 a 100%. A vazão de água de lavagem também deveria reduzir, já que a bomba que fornece água de lavagem possui um inversor de frequência de rotação do eixo, que possibilita variações de vazão sem a cavitação da bomba. Porém, foram avaliados os dados de operação do último ano e visto que a vazão de água de lavagem não reduz conforme a carga, porque não há um controlador no sistema que relacione vazão de água de Lavagem e carga da T01.

**Figura 4.6:** Variação da vazão de água de lavagem com a variação da carga da unidade.

Além disto, a redução de água de lavagem para a T01 é importante, pois quanto menor esta vazão, menor a quantidade de água a ser destilada na T02.

### 4.3 Torre de Tratamento de Água de Lavagem

Primeiramente, esta coluna foi modelada considerando estágios de equilíbrio. Para representar de maneira mais satisfatória os dados do processo, foi alterado o valor de eficiência dos pratos da coluna.



**Figura 4.7:** Imagem da Simulação da T02 realizada no Software Aspen Plus User Interface 7.2.

O refeedor utilizado na simulação foi um termosifão como no processo. A condição especificada para o refeedor foi a fração de vapor na saída do refeedor. O valor utilizado foi retirado do projeto do trocador de calor em 11,91% de vapor. A utilidade no trocador foi especificada usando os dados operacionais de temperatura e pressão do vapor. O vapor de média desuperaquecido tem pressão de 14,7kgf/cm<sup>2</sup>g e temperatura de 207°C. Assim, o Software fornecia o consumo de vapor o que possibilitava a comparação entre os valores medidos no processo e os valores da simulação.

A pressão e temperatura da carga da coluna foram especificadas, conforme os valores observados no processo. Foi especificada a vazão de retirada de fundo da coluna e conforme os testes de carga mudavam esta especificação também era alterada manualmente. Além disso, a vazão de refluxo foi configurada no valor normalmente ajustado pela operação.

#### 4.3.1 Estágios de Equilíbrio

O valor de eficiência que representou o menor erro entre os valores de operação e simulação foi de 95%.

Para este teste se utilizou a pressão normal de processo de 3Kgf/cm<sup>2</sup>. O erro entre os valores de projeto e valores de simulação estão descritos na Tabela 4.2.

**Tabela 4.2:** Erro entre a composição descrita no PFD e a composição da Simulação com os pratos da coluna com eficiência de 95%

Corrente	GAS	LIQ	AGLAV
Composição	erro%	erro%	erro%
Eteno	-14%	7,43%	0,003%
Água	1%	26,92%	0,041%
Etanol	0%	0,32%	-0,048%
Acetaldeído	-2%	-22,18%	0,000%
Dietil-éter	17%	-10,56%	0,001%
Outros	-1%	-2%	0%

Notam-se erros elevados na corrente de eteno e na corrente de água. Estes erros são descritos no PFD da unidade, que foram avaliados no estudo do Balanço de Massa. Segundo o PFD do projeto, o eteno sairia grande parte na fase líquida do vaso condensador de topo. Porém, devido a pressão e a temperatura de topo desse vaso isto não é possível e o eteno sai pela fase gasosa do vaso de topo. Validando os dados da simulação.

Outro erro presente no PFD é referente a perda de água no vaso de topo. Segundo o PFD, a perda de água é mais elevada do que o que acontece na operação da unidade. Isto impactaria em uma reposição de água de lavagem maior do que observado na operação.

#### 4.3.2 Design Spec

O objetivo da coluna de tratamento de água de Lavagem é a remoção dos oxigenados e dos componentes mais voláteis que a água pelo topo da coluna, para purificar o fluido absorvente e este poder retornar para o processo. Como esta coluna não havia um controlador que ajustasse a vazão de refluxo com a variação da carga, foi criado um Design Spec na coluna. Onde a recuperação mássica dos leves pelo topo foi fixada em 97,2% e para atingir esta especificação o programa poderia variar a vazão de refluxo. Isto permitiu a avaliação da redução de refluxo com a variação da carga, além de garantir a purificação de água nesta coluna.

#### 4.3.3 Avaliação da Pressão

Afim de que o medidor de temperatura não interpretasse as variações de pressão como mudança na composição de topo da corrente. Foi realizado testes para fixar uma pressão de operação para o processo. Este teste foi realizado pela operação da Unidade e notou-se que se a pressão da coluna fosse reduzida para menos do que  $2,75\text{kgf/cm}^2$  em uma carga de 100%, a abertura da válvula que controla o envio de gás de topo ficaria aberta em 100% perdendo a controlabilidade do processo. Assim, foi fixado este valor para a pressão da coluna.

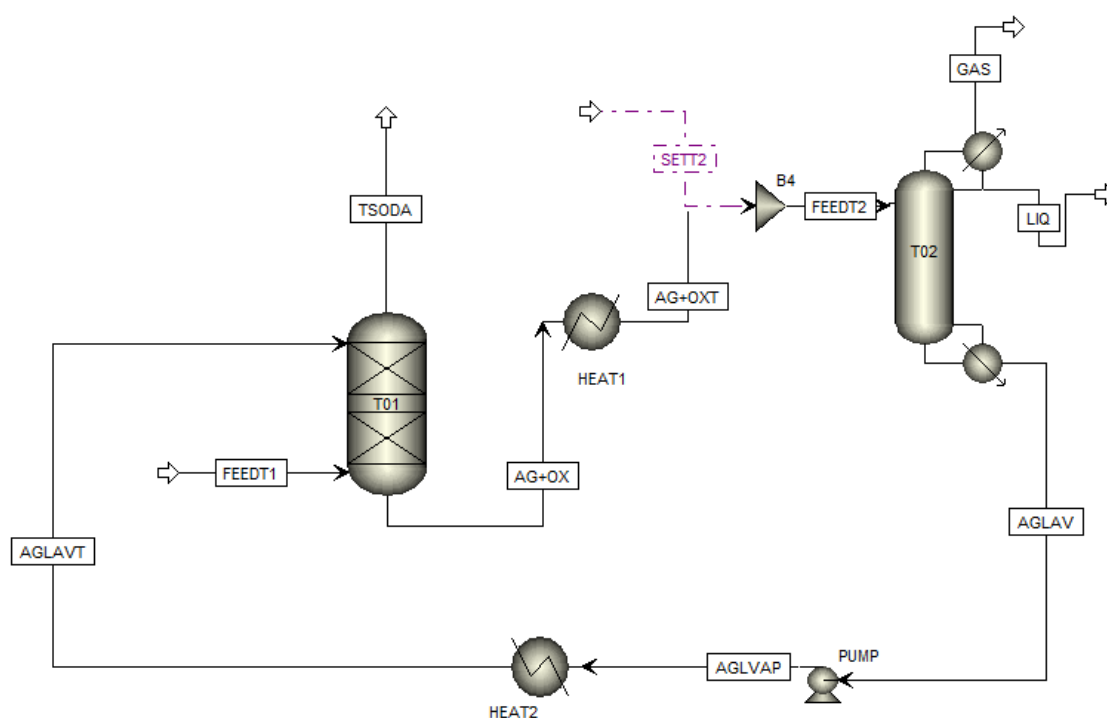
Além disso, tentou-se reduzir a pressão de operação da coluna para diminuir o consumo energético.

#### 4.4 O sistema de Remoção de Oxigenados

Para a convergência do sistema de remoção de Oxigenados foi utilizado os valores de composição e vazão mássica dos resultados obtidos na simulação da T01, corrente denominada "AG+OX". Estes valores serviram para especificação da Corrente "SETT02". A coluna foi simulada, após, foi zerada a vazão da corrente "SETT02" e a corrente "AG+OXT" foi conectada ao bloco 4. Iniciou-se a simulação pelo B4 e todo o sistema convergiu. Em seguida, foi colocado o design Spec e as condições do vapor no refeedor da T02. Assim, foi possível avaliar a influência que uma coluna tem sobre a outra.

Estes testes foram realizados supondo uma vazão de 70%, 75%, 80%, 85%, 90%, 95% e 100%.

Os trocadores utilizados na simulação para o caso do HEAT 1 e 2 foram modelos heater, onde o especificado é apenas a condição térmica e de fase da corrente de saída. Este modelo foi escolhido por ter o cálculo mais simples realizado pelo simulador, já que não é objetivo deste trabalho avaliar a troca térmica nos trocadores de calor.



**Figura 4.8:** Imagem da Simulação do Sistema de Remoção de Oxigenados realizada no Software Aspen Plus User Interface.

## 5 Resultados

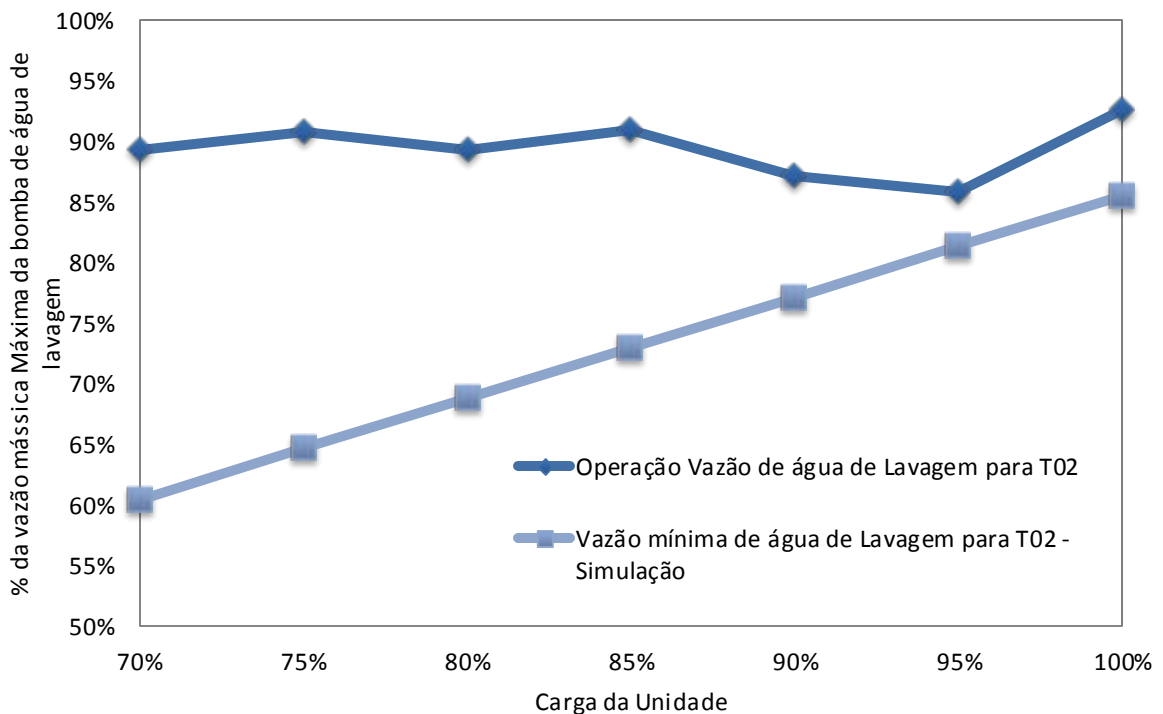
### 5.1 Curvas de Desempenho

Para cada variação do processo, foram construídas Curvas de Desempenho, conforme as simulações do sistema:

#### Variação da vazão de água de lavagem conforme a carga

Através desta curva de desempenho é possível notar uma tendência linear do aumento da vazão de fluido absorvente com o aumento da carga da unidade.

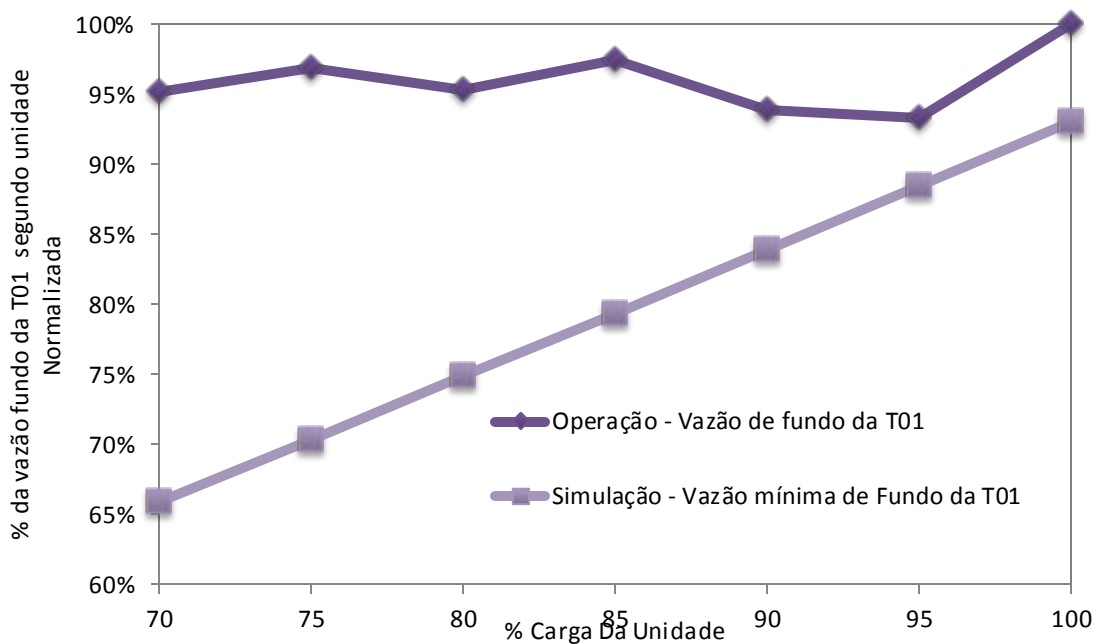
Esta curva irá auxiliar operação da Unidade já que não existe uma malha de controle que relacione vazão de água de lavagem com carga da unidade.



**Figura 5.1:** Curva de desempenho para variação da carga da unidade com a variação da vazão de água de Lavagem.

#### Variação da vazão de fundo da T01 com variação da carga da unidade

A vazão da água de lavagem reduz conforme a carga da torre de remoção de oxigenados. Logo, a fase líquida da T01 que é retirada pelo fundo, também reduz de maneira linear. A vazão desta corrente líquida é a vazão de alimentação da T02. A curva de desempenho apresentada na Figura 5.2 auxilia no entendimento de como ocorre a redução da vazão de alimentação com a redução de eteno para a T01.

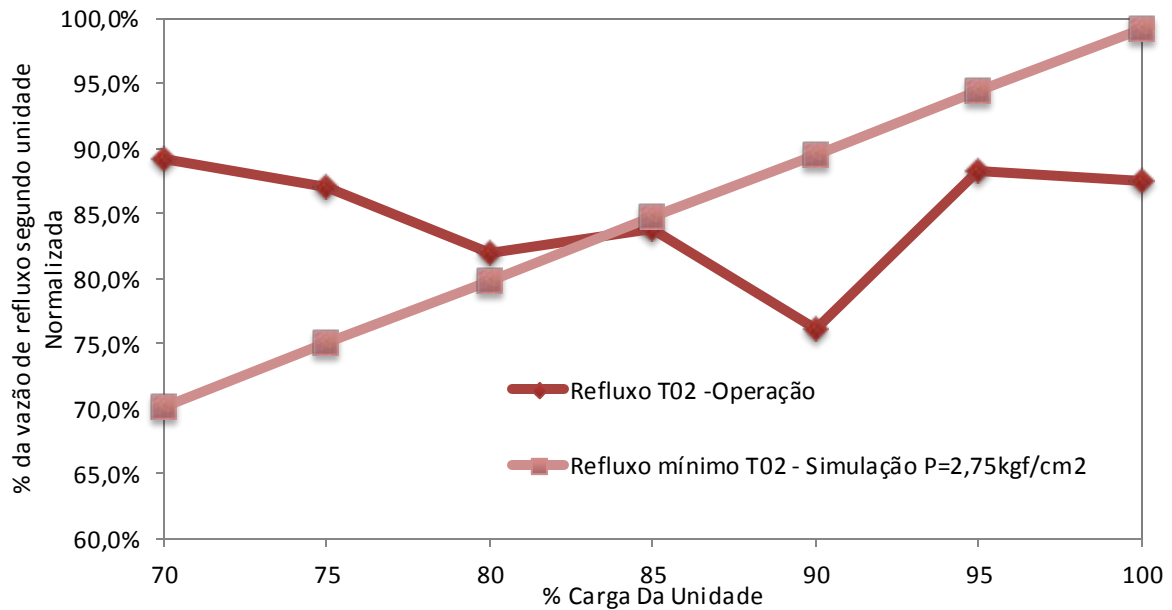


**Figura 5.2:** Curva de desempenho para variação da carga da unidade com a variação da vazão de fundo da T01.

#### Variação da vazão de vapor para refervimento com a carga da unidade

A carga de alimentação da torre de tratamento de água de lavagem é função linear da carga da unidade. Assim, é possível reduzir a vazão de refluxo da torre gerando economia, pois a vazão de água de resfriamento reduz, bem como a vazão de refervimento.

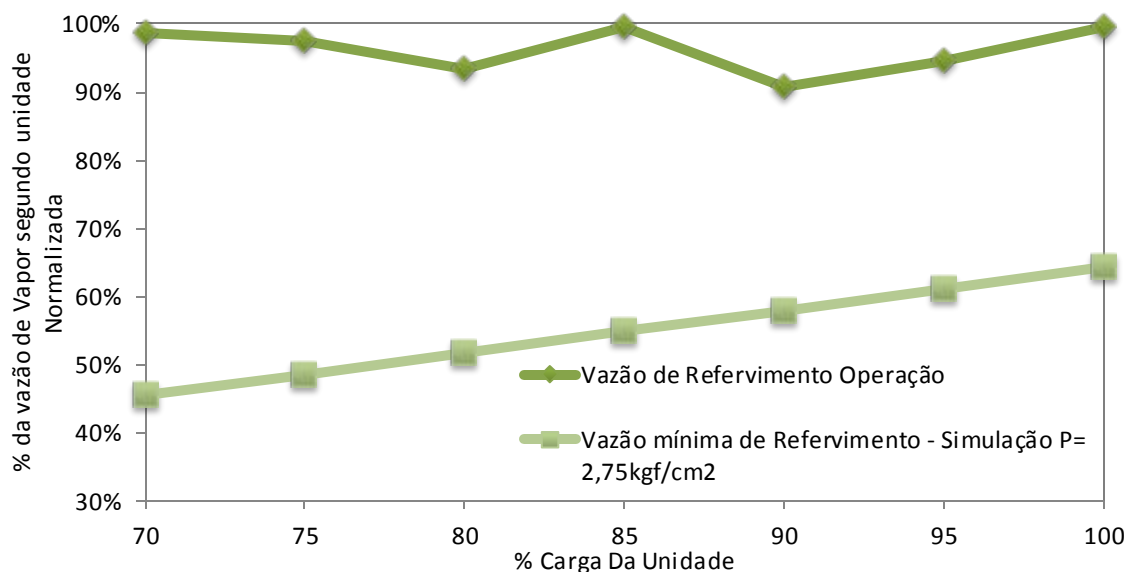
A Figura 5.3 auxilia na operação da unidade, pois atualmente o valor de refluxo da torre é ajustado manualmente. A partir deste resultado a operação poderá ajustar diferentes valores de refluxo para diferentes percentagens de carga da unidade.



**Figura 5.3:** Curva de desempenho para variação da carga da unidade com a variação da vazão de refluxo.

#### Variação da vazão de refluxo conforme a variação da carga da unidade.

O maior gasto energético neste sistema é referente ao consumo de vapor no refervimento da coluna. Esta curva de desempenho é uma ferramenta para mensurar a economia de energética para cada carga da unidade. Nota-se que existe um relação linear entre a carga da Unidade e a vazão de vapor para refervimento. A redução de vapor de média pressão foi significativa para até uma carga de 100%, pois na simulação a T02 foi ajustada para uma pressão menor do que a pressão de operação normal da unidade.



**Figura 5.4:** Curva de desempenho para variação da carga da unidade com a variação da vazão de vapor.



## 6 Conclusões e Trabalhos Futuros

A modelagem do sistema de remoção de oxigenados e tratamento de água de lavagem representou de maneira satisfatória o comportamento da planta que está em operação. Validando a escolha do modelo PSRK para representar o comportamento de água, eteno e oxigenados entre 30 e 120 °C a pressão de 3 kgf/cm<sup>2</sup> e a uma pressão maior do que 10 kgf/cm<sup>2</sup>.

A partir deste trabalho, mudanças na operação da unidade serão aplicadas. Estas mudanças visam reduzir de maneira linear a vazão de água de lavagem, vazão de refervimento e vazão de Refluxo do sistema conforme a carga da unidade, o que acarreta em uma economia de energia gasta para o pré-tratamento de eteno. Para aplicação dessas melhorias existe um projeto Seis–Sigma sendo desenvolvido. Neste projeto também será mensurado o valor economizado na operação da unidade.

Para projetos futuros há a necessidade do estudo da melhoria da lógica de controle para o sistema de remoção de oxigenados e tratamento de água de lavagem. Este sistema tem a necessidade de malhas que alterem a vazão de refluxo e a vazão de refervimento da T02 conforme a carga desta. A T01 precisa de uma malha que controle a vazão de água de lavagem conforme a vazão de eteno que alimenta a torre.

Outra oportunidade de estudo é conhecer a influência da desativação do catalisador dos reatores no aumento da formação de oxigenados. A partir disto, estudar o aumento de água de lavagem para manter a especificação de acetaldeído no topo da T01.

## 7 Referências

AVAULEE, L.; THORET, B. J. Process for Removing Oxygenated Contaminants from an Hydrocarbon Stream. US2013178683 (A1) 2013.

CARLSON, E. C. Don't Gamble With Physical Properties For Simulations. Chemical Engineering Process: 35-46 p. 1996.

CHEMTECH, S. Random Packing. World-Class. World Scale. Worldwide., <http://www.sulzer.com/>, 2014. Available at: < <http://www.sulzer.com/pt/Products-and-Services/Separation-Technology/Random-Packings> >. Accessed on: 01/11/2014.

HENDRIKSEN, D. E. C., M. et al. Process of Removing Contaminants from an Olefin Stream Using Extractive Distillation. EXXONMOBIL CHEM PATENTS INC. US6121504 (A) 2004.

HOLDERBAUM, T.; GMEHLING, J. PSRK: A Group Contribution Equation of State Based on UNIFAC. Fluid Phase Equilibria, v. 70, n. 2-3, p. 251-265, 1991.

KANG, J. W. et al. KDB (Korea Thermophysical Properties Data Bank). <http://www.thermo.org/research/kdb/>

KISS, A. A. Distillation technology - still young and full of breakthrough opportunities. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, v. 89, n. 4, p. 479-498, 2014.

KISTER, H. Z. Distillation Design. New York: McGraw-Hill, 1992.

KISTER, H. Z. Distillation Operation. New York: McGraw-Hill, 1990.

LI, J. D.; FISCHER, K.; GMEHLING, J. Prediction of vapor- liquid equilibria for asymmetric systems at low and high pressures with the PSRK model. Fluid Phase Equilibria, v. 143, n. 1-2, p. 71-82, 1998.

MAI, D. T.; MIKHALENKO, I. I.; PYLININA, A. I. Hydrothermal ethanol conversion on Ag, Cu, Au/TiO<sub>2</sub>. Russian Journal of Physical Chemistry A, v. 88, n. 10, p. 1637-1642, 2014.

MAUGANS, C.; HOWDESHELL, M.; HAAN, S. D. Update: Spent caustic treatment. Hydrocarbon Processing: 61-66 p. 2010.

SEADER, J. D., HENLEY, H.J. Separation Process Principles. New York: John Wiley and Sons, 2011.

TURTON, R., BAILIE, R. C., WHITING, W. B., SHAEIWITZ, J. A. Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes, Prentice-Hall, 2003.

ZHANG, M.; YU, Y. Dehydration of Ethanol to Ethylene. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 52, n. 28, p. 9505-9514, 2013.